

Annex

English abstract of DE 39 34 267 A1 for filing in the IDS:

The invention is directed to a hollow fibre membrane in which the size of the pores gradually decrease in the direction from the outer surface of the hollow fibre to the inner side and the minimum pore size gradually increases in the direction to the opening of the inner surface; as well as to a method of preparation of this membrane.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 3934267 A1

⑤1 Int. Cl. 5:
B01D 69/08
// D01F 1/08

⑲ Aktenzeichen: P 39 34 267.0
⑳ Anmeldetag: 13. 10. 89
㉑ Offenlegungstag: 19. 4. 90

DE 3934267 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
13.10.88 JP 257651/88 13.10.88 JP 257652/88
13.10.88 JP 257653/88

⑦1 Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:
Solf, A., Dr.-Ing., 8000 München; Zapf, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 5600 Wuppertal

⑦2 Erfinder:
Sasaki, Jun, Minami-ashigara, Kanagawa, JP

⑤4 Hohlfasermembran und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft eine Hohlfasermembran, in der sich die Porengröße so ändert, daß sie in Richtung von der äußeren Oberfläche der Hohlfaser zu der Innenseite hin allmählich abnimmt und die minimale Porengröße in Richtung auf die Öffnung der inneren Oberfläche allmählich zunimmt sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Membran.

DE 3934267 A1

FIG. 1

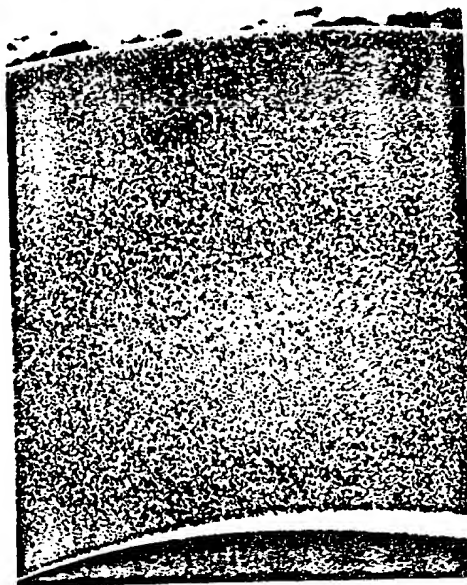
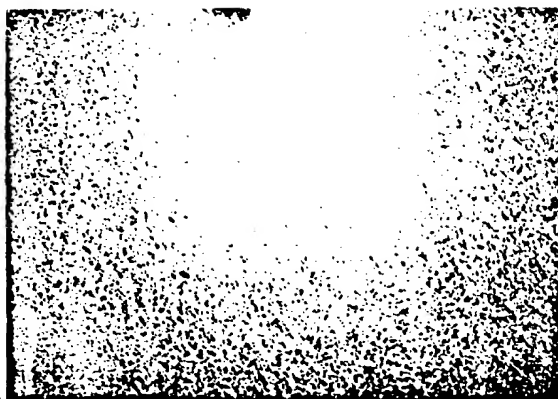


FIG. 2



DE 39 34 267 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Hohlfasermembran und Verfahren zu ihrer Herstellung; sie betrifft insbesondere eine trockene Hohlfasermembran mit einer anisotropen Struktur mit einem niedrigen Filtrationswiderstand und einer hohen Wasserdurchlässigkeit. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Hohlfasermembran durch gleichzeitiges Austragen einer filmbildenden Lösung zusammen mit einer Koagulationslösung durch eine hohle rohrförmige Düse, um eine Trocken- und Naß-Verspinnung durchzuführen.

Die Membranstrukturen der üblichen bekannten Hohlfasermembranen umfassen (1) Membranen, die eine innere Oberfläche und eine äußere Oberfläche, beide bestehend aus einer Hautschicht, und eine dazwischenliegende schwammartige oder fingerartige Struktur aufweisen, wie beispielsweise in JP-A-56-1 05 704 (die hier verwendete Abkürzung "JP-A" steht für eine "ungeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung"), JP-A-56-1 15 602, JP-A-58-1 32 111, JP-A-58-11 56 015, JP-A60-2 46 812 und JP-A-61-1 64 602 beschrieben, sowie (2) Membranen, bei denen entweder eine innere Oberfläche oder eine äußere Oberfläche eine dichte Hautschicht aufweist und die andere eine mikroporöse oder poröse Schicht ist, wie beispielsweise im "Journal of Applied Polymer Science", Band 21, 156 (1977), in JP-A-57-82 515 und JP-A-58-1 14 702 beschrieben, sowie Membranen der HP-Reihe, wie sie von der Firma AMICON Co. hergestellt werden.

Vom Standpunkt des Filtrationswiderstandes aus betrachtet, ist der Abschnitt mit dem größten Filtrationswiderstand in diesen Membranen der Teil, der eine minimale Porengröße aufweist (entsprechend der Hautschicht der vorstehend beschriebenen Membranen (1) und (2)). Die auf der Oberfläche der Membran gebildeten Poren sind solche mit einem niedrigen Porenöffnungsverhältnis (in der Regel mehrere Prozent bis zu 10 plus mehrere Prozent), so daß es vom Standpunkt des Filtrationswiderstandes aus betrachtet extrem nachteilig ist, Abschnitte mit einer minimalen Porengröße auf der Oberfläche zu bilden.

Es wurden daher Anstrengungen unternommen, um den Filtrationswiderstand zu senken, beispielsweise durch Verwendung einer Membranstruktur, beispielsweise einer solchen bei der die Dicke der Schicht mit der minimalen Porengröße, die auf der Oberfläche zu erzeugen ist, extrem dünn gemacht wird, wobei grobe Poren im Innern der Membran gebildet werden. Die Membranstruktur der Membran (2) entspricht diesem Typ. Diese extrem dünne, dichte Schicht, die auf der Oberfläche gebildet wird, ist jedoch so anfällig für die Bildung von Blasen bzw. Rissen beispielsweise während der Hohlaser-Spinnstufe oder einer nachfolgenden Modul-Zusammenbau-Stufe, daß die grobe Porengröße durch eine leichte Störung freigelegt werden kann. Dadurch wird die Zuverlässigkeit der Filtration zerstört. Membranen vom Typ (1) oder dgl., die eine dichte Schicht sowohl auf der inneren Oberfläche als auch auf der äußeren Oberfläche aufweisen, wurden bereits entwickelt, um diesem Problem entgegenzuwirken. Membranen dieses Typs haben jedoch den Nachteil, daß sie einen hohen Filtrationswiderstand aufweisen aufgrund der Anwesenheit der dichten Schicht sowohl auf ihrer Innenseite als auch auf ihrer Außenseite. Infolgedessen wird eine hohe Wasserdurchlässigkeit nicht erzielt.

In einem Trocken- und Naß-Filmbildungsverfahren, bei dem eine Filmbildungslösung vergossen und der gegossene Film in eine Koagulationslösung eingetaucht wird, wird die Kontrolle (Steuerung) der Membranstruktur zur Bildung einer porösen Membranstruktur beispielsweise durchgeführt durch Änderung der Zusammensetzung der Filmbildungslösung (wie beispielsweise in JP-A-60-41 503 beschrieben) oder durch Änderung der Zusammensetzung des Koagulationsbades (wie beispielsweise in JP-A-56-1 26 407 beschrieben).

Diese zur Kontrolle (Steuerung) der Struktur von folienartigen Membranen angewendete Technik kann jedoch nicht zur Herstellung von Hohlaser-Membranen angewendet werden. Der Grund dafür ist folgender: da beim Gießen von Hohlaserfilmen im Gegensatz zu folienartigen Filmen keine Träger verwendet werden, kann ein hohler Zustand nicht aufrechterhalten werden, wenn nicht die durch eine Düse ausgetragene Filmbildungslösung schnell koagulierte wird unter Verwendung eines schlechten Lösungsmittels mit einem Koagulationsvermögen als Kernlösung. Da alle Verfahrensschritte von dem Austrag der Filmbildungslösung bis zur Koagulation dynamisch durchgeführt werden, ist darüber hinaus ein kontinuierliches Spinnen unmöglich, wenn die Strömungsraten der Filmbildungslösung und der Kernlösung, die Aufwickelgeschwindigkeit und dgl. nicht gut aufeinander abgestimmt werden, da sonst ein häufiger Fadenbruch und eine Deformation des Querschnitts der Hohlfasermembran auftritt.

Deshalb gewährleistet die vorstehend beschriebene Methode, welche die Herstellung einer porösen Membran mit der gewünschten Struktur ermöglicht, wenn folienartige Membranen hergestellt werden sollen, bei ihrer Anwendung beim Spinnen von Hohlfasermembranen nicht die Bildung einer porösen Membran mit der gewünschten Struktur.

Bei Hohlfasermembranen ist es schwierig, eine große Porengröße in der inneren Oberfläche der Hohlfasermembranen zu erzielen, da eine gegenüber der Filmbildungslösung inerte Kernlösung, welche die gleiche Funktion wie der bei der Herstellung einer folienartigen Membran verwendete Träger hat, nicht verwendet werden kann.

Poröse Membranen, die nach dem Trocken- und Naß-Verfahren hergestellt worden sind, umfassen eine äußere dichte Schicht, die in der Regel als Hautschicht bezeichnet wird, eine dünne mittlere Schicht, die als Trägerschicht (poröse Schicht) bezeichnet wird, und eine innere dichte Hautschicht. Die Hautschicht ist eine Schicht, die zur Trennungsfunktion über den Querschnitt der Membran beiträgt. Der Grad der Dichte kann durch die Porengröße der Membran ausgedrückt werden. Eine Hautschicht mit dieser Trennfunktion wirkt jedoch dem Filtrationswirkungsgrad, insbesondere der Filtrationsströmungsrate, entgegen. Das heißt, die Hautschicht weist einen derart hohen Filtrationswiderstand auf, daß sie die Filtrationsströmungsrate pro Zeiteinheit vermindert. Es wurden daher Versuche gemacht, um die Porengröße der inneren Hautschicht und/oder der äußeren Hautschicht zu erweitern, um den Filtrationswiderstand zu senken. So ist beispielsweise in JP-A-63-92 712 ein Verfahren zur Vergrößerung der Poren beider Oberflächen beschrieben, bei dem eine Dreifachring-Düse zum

Spinnen von Hohlfasern verwendet wird. Dieses Verfahren ermöglicht jedoch nur die Erzielung einer Porengröße von nur etwa 0,3 μm .

Die Bildung einer solchen Hautschicht läuft, wie angenommen wird, wie folgt ab: zuerst beginnt beim Kontakt mit einem schlechten Lösungsmittel eine Diffusion des Lösungsmittels der filmbildenden Lösung in das arme Lösungsmittel an der Grenzfläche. Gleichzeitig beginnt auch das schlechte Lösungsmittel hineinzudiffundieren. Im allgemeinen sind das für die Filmbildung verwendete Lösungsmittel und das verwendete schlechte Lösungsmittel miteinander mischbar und deshalb schreitet ihre Diffusion so schnell fort, daß eine schnelle Koagulation des Polymeren an der Grenzfläche zwischen der Filmbildungslösung und dem schlechten Lösungsmittel auftritt. Als Ergebnis wird zuerst eine dichte Hautschicht gebildet und anschließend schreitet die Diffusion durch diese Hautschicht hindurch fort. Somit weist das Innere der Membran eine vergleichsweise poröse Struktur auf.

Wie vorstehend beschrieben, erzeugen die Hautschichten, die durch die Koagulation sowohl von Seiten der Kernlösung als auch von Seiten der Koagulationslösung gleichzeitig gebildet werden, den Filtrationswiderstand in der Membran. Um die Struktur insbesondere der inneren Hautschicht dünner zu machen, ist eine Herabsetzung der anfänglich schnellen Koagulation des Polymeren ausreichend. Erfindungsgemäß wird mit Erfolg eine poröse Hohlfasermembran ohne eine innere Hautschicht, die eine grobe und geänderte Membranstruktur aufweist, erhalten durch Austragen eines Lösungsmittels für das Polymere zwischen der Filmbildungslösung und der Kernlösung beim Trocken- und Naß-Spinnen.

Auf diese Weise kann der Filtrationswiderstand als Folge der üblicherweise gebildeten Hautschicht herabgesetzt werden und es können mit Erfolg Hohlfasermembranen mit einem hohen praktischen Wert mit einer hohen Durchflußrate erhalten werden.

Nach umfangreichen Untersuchungen zur Beseitigung der obengenannten Mängel wurde nun gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eine Hohlfasermembran gefunden, bei der sich die Porengröße der äußeren Oberfläche der Hohlfasermembran zu ihrer inneren Oberfläche kontinuierlich ändert, wobei eine minimale Porengröße in dem mittleren Abschnitt zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche vorliegt.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Elektronenmikrophotographie bei 500-facher Vergrößerung, die einen Querschnitt der in Beispiel 4 erhaltenen Hohlfasermembran zeigt;

Fig. 2 eine Elektronenmikrophotographie bei 5000-facher Vergrößerung, die eine äußere Oberfläche der im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Hohlfasermembran zeigt;

Fig. 3 eine Elektronenmikrophotographie bei 5000-facher Vergrößerung, die eine äußere Oberfläche der im Beispiel 5 erhaltenen Hohlfasermembran zeigt; und

Fig. 4 einen Längsschnitt durch die Dreifachdüse, die erfindungsgemäß verwendet wird, wobei A ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer, B ein Lösungsmittel für das Polymer und C eine Filmbildungslösung (Polymerlösung) darstellen.

Die Hohlfasermembran weist insofern eine spezifische Struktur auf, wie sie in konventionellen Membranen nicht zu finden ist, als die Porengröße allmählich kleiner wird von der inneren Oberfläche zu der äußeren Oberfläche, eine minimale Porengröße im mittleren Abschnitt zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche vorliegt und dann die Porengröße allmählich größer wird bis zu der äußeren Oberfläche.

In der erfindungsgemäßen Membran beläuft sich das Verhältnis zwischen diesem speziellen Abschnitt und dem Grundgerüst-Abschnitt, d.h. das Hohlraumvolumen im inneren Abschnitt, auf 50 bis 55%. Der Filtrationswiderstand dieses inneren Abschnitts kann somit extrem klein gemacht werden durch Bildung eines Abschnittes mit einer minimalen Porengröße in dem inneren Abschnitt. Darüber hinaus wird die Porengröße der Poren in der äußeren Oberfläche und in der inneren Oberfläche, wo das Verhältnis der Öffnungen klein ist, erhöht, um den Filtrationswiderstand zu vermindern. Der Filtrationswiderstand der Gesamtmembran kann somit herabgesetzt werden. Dies ist ein wichtiges Charakteristikum der erfindungsgemäßen Hohlfasermembran, die eine hohe Wasserpermeationsmenge ergibt.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der erfindungsgemäßen Membran besteht darin, daß, da die Schicht mit der minimalen Porengröße im Innern der Membran gebildet wird, die Schicht gegen Abnutzung in der Spinnstufe und in der Modul-Verarbeitungsstufe geschützt werden kann.

Auf diese Weise kann eine Membran mit einem niedrigen Filtrationswiderstand und mit einer hohen Filtrationszuverlässigkeit hergestellt werden.

Gemäß einer anderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasermembranen, das umfaßt das Formen einer Lösung eines Polymeren in einem Lösungsmittel zu einer hohlen Form (Hohlform) und das anschließende Eintauchen des Formkörpers in eine Koagulationslösung und das Ziehen (Verstrecken) der Hohlfaser in der Koagulationslösung, um dadurch nur die äußere Oberfläche der Hohlfaser aufzuspalten. Auf diese Weise erhält man Hohlfasermembranen, in denen ein Abschnitt mit einer minimalen Porengröße in einer mittleren Position zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche gebildet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Hohlfasermembran mit einem verminderten Filtrationswiderstand an der Membranoberfläche beim Filtrieren. Das Verfahren umfaßt das Austragen einer Filmbildungslösung durch eine hohle Faserspindüse und das Ziehen (Verstrecken) der Hohlfaser in einer Koagulationslösung, um dadurch die an der äußeren Oberfläche der Hohlfaser gebildete Hautschicht aufzuspalten und den Anteil der Öffnungen in der Oberfläche zu erhöhen.

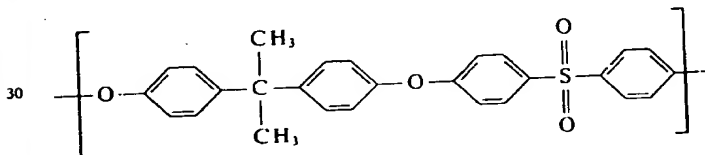
Konventionelle Hohlfasern weisen als äußere Oberfläche und als innere Oberfläche eine Hautschicht auf, wie vorstehend erläutert. Da diese Hautschicht eine die Porengröße bestimmende Schicht ist, d.h. eine Schicht ist mit einer minimalen Porengröße, führt das Ziehen (Verstrecken) der Hautschicht zu einem Aufreißen (Aufspalten)

der Hautschicht. Dies resultiert in einer starken Verschlechterung des Trennvermögens. Da die die Porengröße bestimmende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche der Membran vorliegt, wird die die Porengröße bestimmende Schicht im Innern nicht verändert, selbst wenn die äußere Oberfläche durch Ziehen (Verstrecken) aufgebrochen (aufgespalten) wird. Deshalb kann die Wasserpermeationsrate verbessert werden unter Aufrechterhalten des Trennvermögens der Membran.

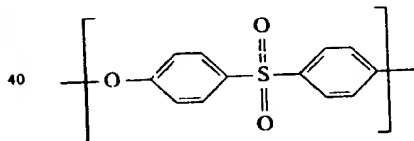
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Hohlfasermembran unter Anwendung eines Trocken- und Naß-Verfahrens. Diese Ausführungsform umfaßt das Austragen einer Lösung eines Polymers in einem Lösungsmittel durch eine hohle Ringdüse in ein Koagulationsbad, um das Polymere zu koagulieren, wobei es sich bei der Düse um eine Dreifachring-Düse handelt, und gleichzeitig wird durch die innere Düse der Drei-Ring-Düse ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer ausgetragen, durch die mittlere Düse der Drei-Ring-Düse wird ein Lösungsmittel für das Polymer ausgetragen und durch die äußere Düse der Drei-Ring-Düse wird ein Filmbildungslösungsmittel für das Polymer ausgetragen. Die Dreifachring-Düse, die erfindungsgemäß verwendet wird, ist beispielsweise in der US-PS 4741829 beschrieben, das Lösungsmittel für das Polymer und das schlechte Lösungsmittel für das Polymer können jeweils ein Gemisch aus zwei oder mehr Lösungsmitteln sein, gewünschtenfalls mit dem Lösungsmittel mit einer höheren Löslichkeit für das Polymer als das schlechte Lösungsmittel.

Polymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, unterliegen keinen speziellen Beschränkungen und sie können unter Berücksichtigung des Endverwendungszweckes der porösen Membran und anderer Verwendungszwecke ausgewählt werden. Zu geeigneten Polymeren gehören beispielsweise Celluloseacetat, Nitrocellulose, Polysulfon, sulfoniertes Polysulfon, Polyäthersulfon, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyimid und Polyphenylenoxid.

Unter diesen sind das Polysulfon und/oder das Polyäthersulfon besonders bevorzugt als filmbildendes Polymer, wobei solche Polymere, welche die nachstehend angegebenen wiederkehrenden Einheiten aufweisen, bevorzugt sind:



oder



Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran wird das vorstehend beschriebene Polymer gelöst in (1) einem guten Lösungsmittel, (2) einem Lösungsmittelgemisch aus einem guten Lösungsmittel und einem schlechten Lösungsmittel oder (3) einem Gemisch aus einer Vielzahl von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Löslichkeiten für das Polymer zur Herstellung einer Filmbildungslösung, die dann durch eine Hohlaser-Spindüse ausgetragen wird, und die ausgetragene Lösung wird in ein Koagulationsbad eingeführt zur Herstellung einer hohlfaserartigen mikroporösen Membran.

Das erfindungsgemäße gute Lösungsmittel kann ein Polymer in einer Konzentration von mindestens 1% lösen. Die Löslichkeit für das schlechte Lösungsmittel beträgt weniger als 1%. Zu Beispielen für das gute Lösungsmittel gehören N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid. Zu Beispielen für das schlechte Lösungsmittel gehören Wasser, Alkohole (wie Methanol, Ethanol) und Glycole (wie Ethylenglycol, Diethylenglycol).

Die Konzentration des Polymeren in der Filmbildungslösung beträgt 5 bis 30 Gew.-%. Als notwendiger Zusatz gibt es ein wasserlösliches Polymeres (wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglycol) und ein Salz (wie Lithiumchlorid, Lithiumnitrat, Natriumcitrat).

Beispiele für Koagulationsbäder sind solche, die das Polymere nicht lösen, wie z.B. Wasser, Alkohole (wie Methanol, Ethanol, Butanol), Glycole (wie Ethylenglycol, Diethylenglycol), Glycerine (wie Glycerin), Äther und aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan). Unter diesen sind Wasser, ein Alkohol oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Flüssigkeiten bevorzugt. Die Koagulationsrate kann erhöht werden durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels. So kann beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon in einer Menge von bis zu 40% zu Wasser zugegeben werden. Diese Koagulationslösungen können als externe Lösung oder als Kernlösung für die Hohlaser verwendet werden.

Die Temperatur der Koagulationslösung beträgt vorzugsweise -40 bis +60°C, insbesondere 0 bis 60°C. Temperaturen von höher als 60°C oder niedriger als 0°C erschweren die Erzielung einer stabilen Hohlaser-Oberfläche.

Bei der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Spinnrate 1 bis 200 m/min, vorzugsweise 5 bis 150 m/min. Wenn sie weniger als 1 m/min beträgt, ist es schwierig, die Injektionsrate der Kernlösung abzustimmen auf einen guten Ausgleich der Form der Hohlfaser und als Ergebnis wird keine Hohlfaser mit einer stabilen Form erhalten.

Wenn andererseits die Spinnrate 200 m/min übersteigt, kann keine Hohlfaser mit einer stabilen Form erhalten werden aufgrund der Vibration während der Wanderung der Faser.

Bei der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt eine wichtige Methode zur Herstellung der Form, in der ein Abschnitt, der eine Schicht mit einer minimalen Porengröße enthält, zwischen der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche der Hohlfasermembran vorliegt, in der geeigneten Kontrolle (Steuerung) der Menge der Verdampfung des Lösungsmittels und der Menge der Wasserabsorption aus der Luft an der Oberfläche der Lösung im Faser-Zustand, während die filmbildende Lösung von der Düse zu dem Koagulationsbad wandert. So kann beispielsweise die Form erhalten werden durch Einstellung des Abstandes zwischen der Spindüse und dem Koagulationsbad auf 1 bis 30 cm, durch Auswahl von n-Hexan und Wasser als Kernlösung bzw. Koagulationslösung und Hindurchleiten der Lösung im Faserzustand durch eine Atmosphäre mit einer Temperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise von 10 bis 50°C, und einer relativen Feuchtigkeit von 10 bis 60%, vorzugsweise von 20 bis 60%. Der Zwischenraum zwischen der Düse und der Koagulationslösung kann von einer zylindrischen Hülle umgeben sein, so daß die Filmbildungslösung in einer konstanten Luftgeschwindigkeit fließt unter Bildung einer stabilen Hohlfaser.

Bei konventionellen Verfahren zur Herstellung von Hohlfasermembranen wurde der Zeitraum für die Wanderung der Hohlfaser durch die Luft gründlich untersucht im Hinblick auf die Bildung einer Hautschicht auf der äußeren Oberfläche oder einer porösen Schicht vom Finger-Typ im Innern der Membran. Andererseits weist die Hohlfasermembran der vorliegenden Erfindung eine Schicht mit einer minimalen Porengröße im Innern der Membran auf, die gebildet worden ist, indem man die Fasermembran während ihrer Wanderung durch die Luft Wasser aus der äußeren Oberfläche der Filmbildungslösung absorbieren läßt.

Die Gründe für die Bildung des eine minimale Porengröße aufweisenden Abschnittes im Innern zwischen der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche sind noch nicht geklärt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird derzeit folgende Erklärung für möglich gehalten: die Oberfläche der Filmbildungslösung absorbiert das schlechte Lösungsmittel unmittelbar nach dem Spinnen und es tritt nur in dem Oberflächenabschnitt einer Phasentrennung auf. Ein charakteristisches Merkmal der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß die Phasentrennung nur in einem flachen Abschnitt der äußeren Oberfläche der Hohlfaser erfolgt durch genaue Kontrolle der Spinnengeschwindigkeit, des Abstandes zwischen der Spindüse und der Koagulationslösung, der Menge des verdampften schlechten Lösungsmittels, das in dem Hohlraum dazwischen vorhanden ist, und der Luftgeschwindigkeit. Diese Kontrollmethode hat die Bildung einer Schicht mit einer minimalen Porengröße im Innern der Membran ermöglicht. Dies konnte durch konventionelle Spinnverfahren bisher nicht erreicht werden.

Bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung wird eine durch eine Düse zum Spinnen einer Hohlfaser ausgetragene Filmbildungslösung in eine Koagulationslösung eingeführt und in einem Verstreckungsverhältnis von 1,5 bis 4, vorzugsweise von 1,5 bis 3, verstreckt. Die Verstreckungsrate beträgt bis zu 400 m/min, vorzugsweise bis zu 200 m/min, insbesondere 20 bis 150 m/min, bei der ein stabiler Oberflächenzustand erhalten werden kann. Unmittelbar nach der Einführung der filmbildenden Lösung in die Koagulationslösung wird eine Hautschicht auf der Oberfläche der Hohlfaser gebildet.

Beim anschließenden Verstrecken der Faser wird die Faser aufgebrochen (aufgespalten) unter Bildung einer Hohlfasermembran mit einem großen Öffnungsanteil der Oberfläche.

Das konventionelle Verstrecken beim Spinnen der Hohlfaser in einem Koagulationsbad wurde bereits häufig durchgeführt. Beim konventionellen Verstrecken wurde es jedoch bisher als wichtig angesehen, die Oberfläche nicht aufzubrechen (aufzuspalten), da die konventionellen Hohlfasermembranen eine minimale Porengröße in der Oberflächenhautschicht aufweisen. Bei Berücksichtigung dieser Aufspaltung würde die minimale Porengröße vergrößert, wobei die obengenannte Annahme sehr vernünftig ist.

Bei der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt jedoch das Aufspalten der Oberfläche nicht zu einem nachteiligen Einfluß auf die minimale Porengröße, da die minimale Porengröße nicht in der äußeren Oberfläche oder in der inneren Oberfläche der Membran, sondern in einem mittleren Abschnitt zwischen der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche gebildet wird.

Ein wichtiger Punkt für die erfolgreiche Durchführung der zweiten Ausführungsform der Erfindung ist die richtige Einstellung der Verdampfungs- und der Feuchtigkeitsmenge, die an der Oberfläche der faserartigen Lösung aus der Luft absorbiert worden ist, wenn die filmbildende Lösung durch die Düse ausgetragen wird und von der Düse zu dem Koagulationsbad wandert. Diese Einstellung kann beispielsweise erfolgen durch Anwendung eines Abstandes von 1 bis 30 cm von der Spindüse gegenüber der Koagulationslösung, durch Verwendung von n-Hexan und Wasser als Kernlösung bzw. Koagulationslösung und Hindurchleiten der Faser durch eine Atmosphäre bei einer Temperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise von 10 bis 50°C, und einer relativen Feuchtigkeit von 10 bis 60%, vorzugsweise 20 bis 60%. Der Zwischenraum zwischen der Düse und der Koagulationslösung kann von einer zylindrischen Hülle umgeben sein, in der die Atmosphäre bei einer konstanten Luftgeschwindigkeit fluidisiert wird, um dadurch eine stabile Hohlfaser zu bilden.

Die Gründe für die Bildung des die minimale Porengröße aufweisenden Abschnittes im Innern zwischen der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche sind noch nicht völlig geklärt, ohne an eine Theorie gebunden zu sein, können diese jedoch wie folgt angenommen werden: die Oberfläche der filmbildenden Lösung absorbiert das schlechte Lösungsmittel unmittelbar nach dem Spinnen und es tritt eine Phasentrennung nur in dem Oberflächenabschnitt auf.

Bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung beeinflusst die Aufspaltung der Oberfläche, welche die

Oberflächen-Porengröße vergrößert, nicht in nachteiliger Weise die Filtrationseigenschaften, insbesondere das Teilchen-Einfang-Vermögen, da die die minimale Porengröße bestimmende Schicht der Membran im Innern der Membran vorliegt.

Bei einer dritten Ausführungsform der Erfindung ist das Lösungsmittel, das durch eine mittlere Düse ausgetragen werden soll und für das die Hohlfaser bildende Polymere aus beispielsweise einem Polysulfon verwendet werden soll, eine gemischte Lösung aus Dimethylacetamid, Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Tetrahydrofuran und dgl. oder eine Mischung davon und einem schlechten Lösungsmittel für das Polysulfon, wie z.B. Wasser, einem Alkohol (wie Methanol, Ethanol, Butanol), einem Glycoläther (wie Ethylenglycol, Diethylenglycol), einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (wie n-Hexan, n-Heptan) oder einem Glycerin (wie Glycerin). Die durch eine innere Düse ausgetragene Flüssigkeit kann das vorstehend beschriebene schlechte Lösungsmittel oder ein Lösungsgemisch aus dem vorstehend beschriebenen schlechten Lösungsmittel und dem vorstehend beschriebenen Lösungsmittel in jedem beliebigen Mischungsverhältnis sein. Im Hinblick auf die Anwendung der vorliegenden Erfindung muß jedoch die Koagulationswirkung der durch die mittlere Düse auszutragenden Flüssigkeit geringer sein als diejenige der durch die innere Düse auszutragenden Flüssigkeit. So muß beispielsweise bei Verwendung eines N-Methyl-2-pyrrolidon/Wasser-Gemisches, das durch die mittlere Düse und die innere Düse ausgetragen wird, das Verhältnis N-Methyl-2-pyrrolidon/Wasser des Gemisches, das durch die mittlere Düse ausgetragen wird, stets größer sein als dasjenige, das durch die innere Düse ausgetragen wird.

Auch bei der dritten Ausführungsform kann jedes beliebige Lösungsmittel, das ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymere ist, als Koagulationsbad verwendet werden. Für ein Polymeres aus beispielsweise Polysulfon, kann irgendein Lösungsmittel, welches das Membran-bildende Polymere nicht löst, wie Wasser, Alkohole (wie Methanol, Ethanol, Butanol), Glycoläther (wie Ethylenglycol, Diethylenglycol), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan) und Glycerine (wie z.B. Glycerin), verwendet werden. Die Koagulationsrate kann erhöht werden durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels. So kann beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon in einer Menge von bis zu 40%, bezogen auf das Wasser, zugegeben werden.

Wenn die einzelnen Flüssigkeiten gleichzeitig durch die Dreifachring-Düse ausgetragen werden, kommt die Innenseite der Filmbildungslösung mit dem Lösungsmittel unmittelbar nach dem Austragen in Kontakt. Auf diese Weise wird eine schnelle Koagulation verhindert und es entsteht keine Hautschicht. Daher werden in der inneren Oberfläche der Hohlfaser große Poren gebildet.

Die Viskosität der auszutragenden Polymerlösung liegt vorzugsweise innerhalb des Bereiches von etwa 1000 bis etwa 50 000 mPa·s, cP.

Eine Viskosität außerhalb dieses Bereiches führt zu schlechten Spinnereigenschaften. Die Temperatur des Koagulationsbades liegt vorzugsweise in dem Bereich von -40 bis +80°C, insbesondere von 0 bis 60°C. Temperaturen von höher als 80°C oder tiefer als 0°C erschweren die Herstellung einer stabilen Hohlfaseroberfläche. Die Spinnrate beträgt vorzugsweise 1 bis 100 m/min, insbesondere 5 bis 100 m/min. Wenn sie weniger als 1 m/min beträgt, wird es schwierig, die Injektionsrate der Kernlösung so einzustellen, daß eine gut ausgewogene Hohlfaserform erhalten wird. Dabei wird eine Hohlfaser mit einer stabilen Form nicht erhalten. Wenn andererseits die Spinnrate 100 m/min übersteigt, kann keine Hohlfaser mit einer stabilen Form erhalten werden wegen der Vibration während der Wanderung der Faser. Die Temperatur der Atmosphäre ab der Hohlfaser-bildenden Düse bis zu der Koagulationslösung beträgt zweckmäßig etwa 0 bis etwa 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C, und die Feuchtigkeit beträgt etwa 20 bis etwa 80%, vorzugsweise 20 bis 60%. Zur Herstellung einer Hohlfasermembran mit einer stabilen Porengröße kann vorzugsweise Luft mit einer konstanten Geschwindigkeit, bezogen auf die Oberfläche der gesponnenen Hohlfaser, von beispielsweise 0,2 bis 20 m/s, vorzugsweise 0,5 bis 10 m/s, aufgewendet werden.

Bei der dritten Ausführungsform der Erfindung hat es sich als wirksam erwiesen, daß die Kernlösung eine Zweischichtenstruktur hat und daß ein Polymerlösungsmittel als Flüssigkeit verwendet wird, die direkt mit der Filmbildungslösung in Kontakt kommt zum Zwecke der Änderung der Membranstruktur, insbesondere der Porengröße und dgl., durch Herabsetzung der Koagulationsrate der Filmbildungslösung in dem Trocken- und Naß-Spinnverfahren.

Eine Methode zur Herabsetzung der Koagulationsrate besteht darin, lediglich eine gemischte Lösung aus einem Lösungsmittel und einem schlechten Lösungsmittel als Kernlösung zu verwenden.

Diese Kernlösung hat jedoch ein konstantes Koagulationsvermögen. Daher ist es damit nicht möglich, die Porengröße an der äußersten Oberfläche der inneren Oberfläche zu vergrößern. Andererseits bildet bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Innere der Hohlfasermembran eine ideale Netzwerkstruktur, weil die Kernlösung sofort eindringt in das Innere der Faser, obgleich die Oberfläche der Filmbildungslösung, die mit der mittleren Lösung in Kontakt gebracht wird, einer verzögerten Koagulation unterliegt. Auf diese Weise kann der Filtrationswiderstand, der bei der konventionellen Membran auf die innere Hautschicht zurückzuführen ist, herabgesetzt werden und es kann eine Hohlfasermembran mit einem hohen praktischen Wert und mit einer hohen Durchflußrate erhalten werden.

Üblicherweise wurde bisher als Ultrafiltrationsmembran oder dgl. eine poröse Hohlfasermembran aus beispielsweise Polysulfon verwendet unter Ausnutzung der guten Wärmebeständigkeit und chemischen Beständigkeit des Polysulfons. Sie weist jedoch noch unzureichende Eigenschaften in bezug auf die Filtrationsdurchflußrate auf. Bei der dritten Ausführungsform der Erfindung wird leicht eine poröse Hohlfasermembran mit einer ausreichenden Filtrationsdurchflußrate erhalten durch Anwendung des Trocken- und Naß-Spinnverfahrens. Diese Hohlfasermembran kann daher auf den Gebieten eingesetzt werden, auf denen eine Hochdruck-Dampfsterilisierung erforderlich ist, wie z.B. in Bioreaktoren und in der Lebensmittelindustrie.

Der Porengrößenbereich, der nach der vorliegenden Erfindung erzielt werden kann, wie er insbesondere in dem mittleren Abschnitt vorliegt, liegt im wesentlichen innerhalb des Bereiches von 0,05 bis 1 µm.

Der Anteil der Zwischenschicht, die in der erfindungsgemäß hergestellten Hohlfasermembran vorhanden ist,

beträgt 2,5 bis 20% der Filmdicke.

Die Tiefe der erfindungsgemäß in der Hohlfasermembran erzeugten Zwischenschicht ab der Oberfläche beträgt 2 bis 20 μm .

Der Zieh- bzw. Verstreckungsbereich, der erfindungsgemäß angewendet werden kann, um die Oberfläche der Faser aufzubrechen (aufzuspalten) beträgt 20 bis 150 m/min.

Die vorliegende Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Alle darin angegebenen Teile, Prozentsätze, Verhältnisse und dgl. sind, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 bis 3

Eine Filmbildungslösung mit 22 Gew.-% Polysulfon (AMOCO Co., P-3500), 8 Gew.-% N-Methyl-2-pyrrolidon, 16 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 2 Gew.-% LiCl und 2 Gew.-% Wasser wurde bei 25°C gehalten und durch eine Spinnöffnung (Innendurchmesser der cyclischen Düse: 1,0 mm; Außendurchmesser der Düse: 2,0 mm) ausgetragen unter Verwendung von Hexan als Kernlösung und dann in ein Koagulationsbad von 25°C (Wasser) eingeführt, das sich in einem Abstand von 15 cm darunter befand. Das Spinnen wurde durchgeführt bei einer konstanten Aufnahmegeschwindigkeit von 40 m/s, während die Feuchtigkeit und die Luftgeschwindigkeit der Atmosphäre geändert wurden. Alle auf diese Weise erhaltenen Hohlfasern wiesen einen Außendurchmesser von etwa 1,0 mm und einen Innendurchmesser von etwa 0,8 mm auf.

Die Menge der Wasserpermeation der in Beispiel 1 erhaltenen Hohlfasermembran betrug 1,2 ml/cm²/min/kg/cm². Der Querschnitt jeder der in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Hohlfasermembranen wurde unter einem Abtast-Elektronenmikroskop betrachtet, um die Tiefe bis zu der Schicht mit der minimalen Porengröße ab der äußeren Oberfläche zu messen. Die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Feuchtigkeit (%)	Luft- geschwindigkeit (m/s)	Tiefe bis zur Schicht mit der minimalen Porengröße (μm)
1	50	0,8	5
2	50	1,5	12
3	80	0,8	10

Beispiel 4

Das Spinnen wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung einer Filmbildungslösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1, wobei diesmal jedoch die Atmosphärenbedingungen geändert wurden auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 40% und eine Luftgeschwindigkeit von 3 m/min zur Herstellung einer Hohlfasermembran. Die so erhaltene Hohlfasermembran wies eine dichte Schicht auf, die in dem mittleren Abschnitt in einem Abstand von etwa 20 μm von der äußeren Oberfläche angeordnet war.

Vergleichsbeispiel 1

Das Spinnen wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung einer Filmbildungslösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1, wobei diesmal jedoch die Atmosphärenbedingungen geändert wurden in eine Feuchtigkeit von 0%, unter Bildung einer Hohlfasermembran. An der äußeren Oberfläche der resultierenden Hohlfasermembran lag eine Hautschicht vor. Die Wasserpermeationsmenge der so erhaltenen Hohlfasermembran betrug, wie gefunden wurde, 0,04 ml/cm²/min/kg/cm².

Beispiel 5

Eine Spinnlösung, bestehend aus 22% Polysulfon (AMOCO Co., P-3500), 60% N-Methyl-2-pyrrolidon, 15 % Polyvinylpyrrolidon, 2% LiCl und 2% Wasser wurde bei 25°C gehalten und durch eine Spinnöffnung ausgetragen unter Verwendung einer gemischten Lösung aus Hexan und N-Methyl-2-pyrrolidon (Volumenverhältnis 1 : 1) als Kernlösung, dann in ein Koagulationsbad (Wasser) eingeführt, das in einem Abstand von 15 cm darunter angeordnet war. Das Spinnen wurde in einer Atmosphäre mit einer Feuchtigkeit von 48% und mit einer Luftgeschwindigkeit von 1,2 m/min durchgeführt und bei einer Austragsrate von 10 m/min und einer Aufnahmegeschwindigkeit von 30 m/min wurde eine Hohlfasermembran gebildet. Die so erhaltene Hohlfasermembran wies eine aufgebrochene (aufgesplante) äußere Oberfläche auf, wobei sich eine dichte Schicht in dem mittleren Abschnitt zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche gebildet hatte.

Vergleichsbeispiel 2

Eine Hohlfasermembran wurde erhalten durch Spinnen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 5 unter Verwendung einer Filmbildungslösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 5, wobei diesmal jedoch die Feuchtigkeit der Atmosphäre auf 0°C geändert wurde. Die erhaltene Hohlfasermembran

wies eine auf ihrer Oberfläche gebildete Hautschicht auf. Das Aufbrechen (Aufspalten) der Oberfläche durch Ziehen (Verstrecken) in der Koagulationslösung führte zu einem Bruch der Schicht mit der minimalen Porengröße, die in der äußeren Oberfläche vorhanden war.

Die nachfolgende Tabelle II zeigt die Ergebnisse im Vergleich zur Fähigkeit, einen Latex mit einem Durchmesser von 0,109 µm einzufangen.

Tabelle II

	Beispiel 5	Vergleichs- beispiel 2
Latex-Einfang-Vermögen (Entfernungsverhältnis %)	99,99	67,0
Wasserpermeationsrate (ml/min/cm ² /kg/cm ²)	6,2	5,4

Beispiel 6

Eine Spinnlösung mit 22 Gew.-% Polysulfon (AMOCO Co., P-3500), 60 Gew.-% N-Methyl-2-pyrrolidon, 15 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 1 Gew.-% LiCl und 2 Gew.-% Wasser wurden durch eine äußere Düse (cyclische Düse mit einem Innendurchmesser von 2,0 mm und mit einem Außendurchmesser von 2,7 mm) mit einer Austragsrate von 15 ml/min ausgetragen gleichzeitig mit dem durch eine innere Düse (kreisförmige Hohlform mit einem Durchmesser von 0,4 mm) in einer Austragsrate von 7 ml/min ausgetragenen Wasser und N-Methyl-2-pyrrolidon, das durch eine mittlere Düse (Ringform mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und einem Außendurchmesser von 1,4 mm) in einer Austragsrate von 0,8 ml/min ausgetragen wurde, dann wurde das Ganze 1 Sekunde lang durch Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 80% und einer Temperatur von 25°C wandern gelassen und in eine Koagulationslösung aus Wasser von 25°C eingeführt, danach mit warmem Wasser von 60°C gewaschen unter Bildung einer Hohlfasermembran.

Die Elektronenmikrophotographie der Innenseite der Hohlfasermembran zeigte, daß im Vergleich zu einer Hohlfasermembran, wie sie ohne Verwendung der mittleren Düse erhalten worden war, die Innenseite eine größere Porengröße aufwies und die Membran eine anisotrope Struktur hatte, bei der die Porengröße in Richtung auf die Außenseite allmählich kleiner wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Das Spinnen wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 durchgeführt unter Verwendung einer Spinnlösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 6 und unter Verwendung einer Doppelrohr-Düse, wobei die Filmbildungslösung durch eine äußere Düse (Ringform mit einem Innendurchmesser von 2,0 mm und einem Außendurchmesser von 2,7 mm) in einer Austragsrate von 15 ml/min ausgetragen wurde und Wasser durch eine innere Düse (kreisförmige Hohlform mit einem Durchmesser von 1,5 mm) in einer Austragsrate von 8,0 ml/min ausgetragen wurde.

Elektronenmikrophotographien dieser Hohlfasermembranen zeigten, daß die erfindungsgemäße Hohlfasermembran eine große Porengröße im Innern aufwies, während in der Hohlfasermembran, die ohne Verwendung der mittleren Düse erhalten worden war, eine Hautschicht gebildet wurde. Die Wasserpermeationsmengen der Membranen des Beispiels 6 und des Vergleichsbeispiels 3 sind vergleichend in der Tabelle III angegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Hohlfasermembran eine ausgezeichnete Wasserpermeationsmenge aufwies, obgleich die Raten der Mikroteilchenentfernung die gleichen waren.

Tabelle III

	Beispiel 6	Vergleichs- beispiel 3
Mikroteilchen-Entfernungsvermögen*)	99,99%	99,98%
Wasserpermeationsrate (ml/cm ² /kg/cm ² /min)	6,2	2,8

*) Es wurde ein 0,05-µm-Latex verwendet.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf spezifische bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Patentansprüche

1. Hohlfasermembran, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Porengröße in der Weise ändert, daß sie in Richtung von der äußeren Oberfläche der Hohlfaser zum Innern hin allmählich abnimmt und die minimale Porengröße in Richtung auf die Öffnung der inneren Oberfläche allmählich zunimmt.

DE 39 34 267 A1

2. Hohlfasermembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran einen mittleren Abschnitt mit einer minimalen Porengröße zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche der Membran aufweist.

3. Hohlfasermembran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße 0,005 bis 1 µm beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Hohlfasermembran mit einem mittleren Abschnitt mit einer minimalen Porengröße zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche der Membran, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

Formen einer filmbildenden Lösung eines Polymeren in einem Lösungsmittel zu einer Hohlform, Eintauchen des Formkörpers in eine Koagulationslösung und Ziehen (Verstrecken) der Hohlfaser in der Koagulationslösung, um dadurch nur die äußere Oberfläche der Hohlfaser aufzuspalten (split).

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Ziehverhältnis (Verstreckungsverhältnis) 1,5 bis 4 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt das gleichzeitige Austragen eines schlechten Lösungsmittels für das Polymere durch die innere Düse einer Dreifachring-Düse, das Austragen eines Lösungsmittels für das Polymere durch die mittlere Düse der Dreifachring-Düse und das Austragen einer filmbildenden Lösung durch die äußere Düse der Dreifachring-Düse.

7. Verfahren zur Herstellung einer Hohlfasermembran mit einem mittleren Abschnitt mit einer minimalen Porengröße zwischen der äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche der Membran, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

das Formen einer filmbildenden Lösung eines Polymeren in einem Lösungsmittel zu einer Hohlform, das Eintauchen des Formkörpers in eine Koagulationslösung,

das gleichzeitige Austragen eines Lösungsmittels für das Polymere durch die mittlere Düse einer Dreifachring-Düse, das Austragen eines schlechten Lösungsmittels für das Polymere durch die innere Düse der Dreifachring-Düse,

das Austragen einer filmbildenden Lösung durch die äußere Düse der Dreifachring-Düse und das Einführen des ausgetragenen Produkts in eine Koagulationslösung für das Polymere.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt das Ziehen (Verstrecken) der Hohlfaser in dem Koagulationsbad, um dadurch nur die äußere Oberfläche der Hohlfaser aufzuspalten (split).

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 3

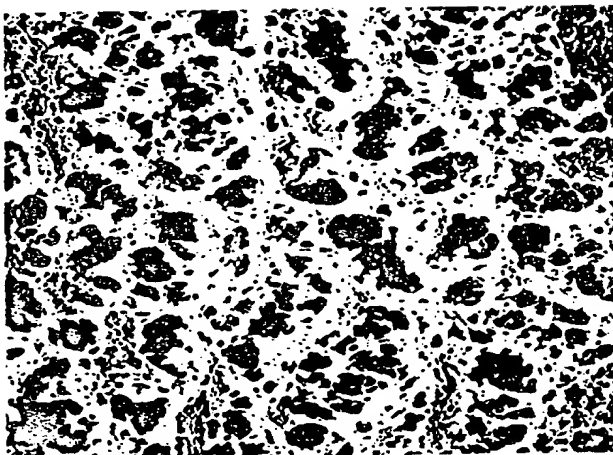


FIG. 4

